

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document International No
PCT/FR 00/02505

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C51/48 C07C57/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 196 27 850 A (BASF) 15 janvier 1998 (1998-01-15) * page 3, ligne 60 à page 4, ligne 45; page 5, ligne 60 à page 6, ligne 25; tableau 1; fig 1 * ---	1
A	FR 2 756 280 A (ELF ATOCHEM) 29 mai 1998 (1998-05-29) figure; exemple 1 ---	1
A	FR 2 146 386 A (BASF) 2 mars 1973 (1973-03-02) cité dans la demande figure; exemples ---	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 décembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wright, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDep. Internationale No
PCT/FR 00/02505**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 706 986 A (BASF) 17 avril 1996 (1996-04-17) cité dans la demande exemple -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19627850 A	15-01-1998	BR 9710231 A CA 2259994 A CN 1227537 A WO 9801411 A EP 0923523 A	10-08-1999 15-01-1998 01-09-1999 15-01-1998 23-06-1999
FR 2756280 A	29-05-1998	AU 5227398 A BR 9713102 A CN 1238754 A EP 0946486 A WO 9823573 A JP 2000507616 T	22-06-1998 28-03-2000 15-12-1999 06-10-1999 04-06-1998 20-06-2000
FR 2146386 A	02-03-1973	DE 2136396 A BE 786398 A CA 986537 A CH 572012 A GB 1390090 A IT 961464 B JP 52038010 B NL 7209919 A, B, US 3932500 A	08-02-1973 18-01-1973 30-03-1976 30-01-1976 09-04-1975 10-12-1973 27-09-1977 23-01-1973 13-01-1976
EP 706986 A	17-04-1996	DE 4436243 A CA 2160215 A CN 1143623 A CZ 9502630 A DE 59505892 D ES 2133171 T JP 8176062 A SG 55134 A US 5780679 A	18-04-1996 12-04-1996 26-02-1997 17-04-1996 17-06-1999 01-09-1999 09-07-1996 21-12-1998 14-07-1998

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 17 AUG 2001

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1529-MRI /MD	POUR SUITE A DONNER		voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR00/02505	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 12/09/2000	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 14/09/1999	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C51/48			
Déposant ATOFINA et al.			

<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administaration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 13/01/2001	Date d'achèvement du présent rapport 14.08.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Jardon Alvarez, J N° de téléphone +49 89 2399 8325



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02505

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initiallement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-21 version initiale

Revendications, N°:

1-16 version initiale

Dessins, feuilles:

1/1 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02505

- de la description, pages :
 - des revendications, n°s :
 - des dessins, feuilles :

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle: citations et explications à l'appui de cette déclaration

1 Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	1-16
	Non : Revendications	
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-16
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-16
	Non : Revendications	

2. Citations et explications voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Aucun des documents cités dans le rapport de recherche ne décrit un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation du propylène et/ou acroléine dans lequel le mélange gazeux de réaction est absorbé à contre-courant et le flux gazeux de tête de la colonne d'absorption est adressé sur un échangeur de chaleur, où il est mis en contact intime avec un courant liquide descendant comme décrit dans la revendication 1. L'objet des revendications est donc nouveau (Article 33(2) PCT).
2. Cependant l'objet des revendications n'implique pas une activité inventive (Article 33(3) PCT).

Le document FR - 2 146 386, D1, décrit un procédé de préparation de l'acide acrylique anhydre par oxydation catalytique du propylène et/ou de l'acroléine et lavage à contre-courant des gaz d'oxydation par un solvant inerte, extrêmement hydrophobe, à point d'ébullition élevé (voir revendication 1).

Le procédé selon la revendication 1 diffère de ce procédé connu, seulement par le traitement du flux gazeux de la colonne d'absorption sur un échangeur de chaleur où il est mis en contact intime avec un courant liquide descendant pour récupérer l'acroléine et éliminer l'eau.

Toutefois cette différence ne peut pas justifier la présence d'une activité inventive car dans D1 est déjà suggéré le traitement du gaz pour récupérer le solvant et les sous-produits, par exemple par refroidissement (voir page 5, lignes 33 - 35; voir aussi exemple 1, en particulier, page 7, lignes 35 - 38). Il était donc évident pour l'homme de métier intéressé par la récupération de l'acroléine, d'utiliser un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de la colonne d'absorption et ainsi arriver à l'objet de la revendication 1.

En conséquence, l'objet de la revendication 1 n'implique pas d'activité inventive (Article 33(3) PCT).

L'objet des revendications 2 à 16 ne concernent que des modes de réalisation particulier de l'invention qui ne semblent pas non plus d'impliquer d'activité inventive.

Concernant le point VIII**Observations relatives à la demande internationale**

1. Le terme "un solvant lourd d'absorption hydrophobe" utilisé dans la revendication 1 (page 22, ligne 15) est vague et équivoque, et laisse un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se réfère. L'objet de ladite revendication n'est donc pas clairement défini (Article 6 PCT).

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BRETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1529-MRI	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/02505	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 12/09/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (<i>jour/mois/année</i>)) 14/09/1999
Déposant ATOFINA		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuillets.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
 - La recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
 - contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
 - déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
 - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).
 3. **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- Le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
 Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- Le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
 Le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des **dessins à publier** avec l'abrégé est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
 parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
 parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1

Aucune des figures n'est à publier.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/070999

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

6

Applicant's or agent's file reference AM 1529-MRI	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/02505	International filing date (day/month/year) 12 September 2000 (12.09.00)	Priority date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 51/48		
Applicant	ATOFINA	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 January 2001 (13.01.01)	Date of completion of this report 14 August 2001 (14.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/FR00/02505

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-21, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____

pages _____, filed with the letter of _____

the claims, Nos. 1-16, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. _____, filed with the letter of _____

Nos. _____, filed with the letter of _____

the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____

the claims, Nos. _____

the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. None of the documents cited in the search report describes a method for purifying acrylic acid obtained by oxidation of propylene and/or acrolein, whereby the gaseous reaction mixture is absorbed in counter-current and the gaseous flow at the top of the absorption column is directed to a heat exchanger, where said flow is placed in direct contact with a liquid stream flowing downwards as described in Claim 1. The subject matter of the claims is therefore novel (PCT Article 33(2)).

2. However, the subject matter of the claims does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

Document FR-A-2 146 386 (D1) describes a method for preparing acrylic acid anhydride by catalytic oxidation of propylene and/or acrolein and counter-current washing of the oxidation gases using an inert solvent that is extremely water-repellent and has a high boiling point (see Claim 1).

The method according to Claim 1 differs from this known method only by virtue of the treatment of the gas flow of the absorption column in a heat

exchanger, wherein said flow is placed in direct contact with a liquid stream flowing downwards, in order to recover the acrolein and remove the water.

However, this difference cannot justify an inventive step, since D1 already suggests gas treatment for recovering the solvent and the by-products, for example by cooling (see page 5, lines 33-35; see also Example 1, in particular, page 7, lines 35-38). It is therefore obvious for a person skilled in the art interested in recovering acrolein to use a heat exchanger to cool the gas of the absorption column and thus arrive at the subject matter of Claim 1.

Consequently, the subject matter of Claim 1 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

The subject matter of Claims 2 to 16 merely relates to particular embodiments of the invention that likewise do not appear to involve an inventive step.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The phrase "water-repellent heavy absorption solvent", used in Claim 1 (page 22, line 15) is vague and ambiguous and casts doubt on the meaning of the technical feature to which it refers. The subject matter of said claim has therefore not been clearly defined (PCT Article 6).

TRAITE DE L'OPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION
(règle 61.2 du PCT)

Date d'expédition 22 mars 2001 (22.03.01)	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL Destinataire: Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE en sa qualité d'office élu
Demande internationale no: PCT/FR00/02505	Référence du dossier du déposant ou du mandataire: AM 1529-MRI
Date du dépôt international: 12 septembre 2000 (12.09.00)	Date de priorité: 14 septembre 1999 (14.09.99)
Déposant: FAUCONET, Michel etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

13 janvier 2001 (13.01.01)

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection a été faite

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

BEST AVAILABLE COPY

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35 Formulaire PCT/IB/331 (juillet 1992)	Fonctionnaire autorisé: J. Zahra no de téléphone: (41-22) 338.83.38 3896274
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 mars 2001 (22.03.2001)

PCT

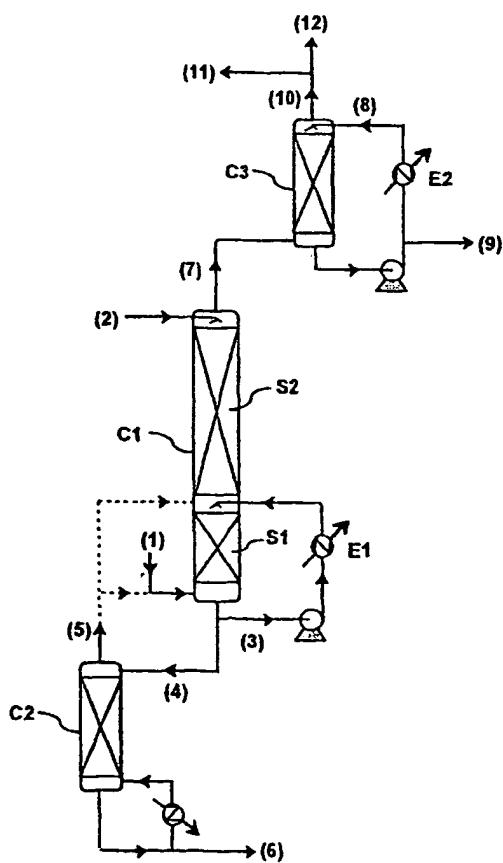
(10) Numéro de publication internationale
WO 01/19769 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: C07C 51/48, 57/04
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): ATOFINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/02505
- (72) Inventeurs; et
- (22) Date de dépôt international: 12 septembre 2000 (12.09.2000)
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): FAUCONET, Michel [FR/FR]; 7, impasse des Noyers, F-57730 Valmont (FR). LAURENT, Denis [FR/FR]; 2, rue du Missouri, F-57500 Saint-Avold (FR). STOJANOVIC, Mireille [FR/FR]; 63, rue Oberkampf, F-75011 Paris (FR).
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité: 99/11483 14 septembre 1999 (14.09.1999) FR
- (74) Mandataire: RIEUX, Michel; Atofina, DRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING ACRYLIC ACID OBTAINED BY OXIDATION OF PROPYLENE AND/OR ACROLEIN

(54) Titre: PROCEDE DE PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE OBTENU PAR OXYDATION DU PROPYLENE ET/OU L'ACROLEINE



(57) Abstract: The invention concerns a method whereby the gaseous reaction mixture (1), formed by propylene as the case may be, of final oxidation products, of acrylic acid, acrolein, water vapour, acetic acid and heavy products, is set at the base of an absorption column (C1), fed in countercurrent at the head with a hydrophobic heavy absorption solvent. At the head of (C1) a gas stream (7) is obtained, consisting of propylene and final oxidation products, major amounts of water and acetic acid, and acrolein, and at the base of (C1), a flux (4) consisting of acrylic acid, heavy solvent, heavy products and minor amounts of acetic acid and water. The gas stream (7) is set on a heat exchanger (C3), where it is contacted with a descending liquid current (8) supplied at the head of (C3) and consisting of the recycled product of part of the flow (9) at the foot of (C3) previously cooled, to obtain, at the head, a gas stream (10) containing the compounds present in the gas stream (7) except for the major part of water and the entire amount of acetic acid, eliminated in the flow (9) at the base of (C3).

(57) Abrégé: Le mélange réactionnel gazeux (1), formé de propylène le cas échéant, de produits d'oxydation ultime, d'acide acrylique, d'acroléine, de vapeur d'eau, d'acide acétique et de produits lourds, est adressé en pied d'une colonne d'absorption (C1), alimentée en tête et à contre-courant par un solvant lourd d'absorption hydrophobe. On obtient en tête de (C1), un flux gazeux (7) formé du propylène et des produits d'oxydation ultime, de quantités majeures d'eau et d'acide acétique, et de l'acroléine, et en pied de (C1), un flux (4) formé d'acide acrylique, du solvant lourd, des produits lourds et de quantités mineures d'acide acétique et d'eau. On adresse le flux (7) sur un échangeur de chaleur (C3), où il est mis en contact avec un courant liquide descendant (8), alimenté en tête de (C3) et constitué par le recyclage d'une partie du flux.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/19769 A1

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *Avec rapport de recherche internationale.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(9) de pied de (C3) préalablement refroidi, pour obtenir, en tête, un flux gazeux (10) contenant les composés présents dans le flux (7), sauf la plus grande partie de l'eau et la totalité de l'acide acétique, éliminés dans le flux (9) de pied de (C3).

PROCÉDÉ DE PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE OBTENU PAR
OXYDATION DU PROPYLÈNE ET/OU DE L'ACROLÉINE

La présente invention porte sur un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation du propylène et/ou de l'acroléine, par voie catalytique ou par voie redox.

Le principal procédé de synthèse classique de l'acide acrylique utilise une réaction d'oxydation catalytique du propylène à l'aide d'un mélange contenant de l'oxygène. Cette réaction est conduite généralement en phase vapeur, et le plus souvent en deux étapes :

- la première étape réalise l'oxydation sensiblement quantitative du propylène en un mélange riche en acroléine, dans lequel l'acide acrylique est minoritaire ;
- la deuxième étape complète la conversion de l'acroléine en acide acrylique.

Les conditions de réaction de ces deux étapes sont différentes et nécessitent un réglage très précis des paramètres de fonctionnement des réacteurs.

La réaction peut également être conduite dans un seul réacteur, mais, dans ce cas, il est nécessaire de séparer et recycler de grandes quantités d'acroléine à l'étape d'oxydation.

La voie redox a été décrite dans les demandes de brevets français FR-A-2 760 008 et 2 760 009 : la première concerne le premier étage de la fabrication de l'acide acrylique, à savoir la fabrication de l'acroléine par l'oxydation du propylène en phase gazeuse en l'absence d'oxygène moléculaire, en faisant passer le propylène sur une composition solide d'oxydes mixtes particulière, laquelle agit comme système redox et fournit l'oxygène nécessaire à la réaction ; et la seconde concerne le second étage de la fabrication de l'acide acrylique, suivant lequel on fait passer un mélange gazeux d'acroléine et de vapeur d'eau et, le cas échéant, d'un gaz inerté sur une composition solide d'oxydes mixtes particulière, agissant

comme système redox et fournissant l'oxygène nécessaire à la réaction.

En règle générale, ces réactions sont conduites dans des réacteurs multitubulaires, les procédés étant dits 5 "à lit fixe" de catalyseur (voie traditionnelle catalytique) ou "à lit fixe" de solide actif (voie nouvelle redox).

On connaît également, pour chaque étage précité (fabrication d'acroléine à partir du propylène et fabrication d'acide acrylique à partir d'acroléine), un 10 procédé dit "à lit transporté", lequel lit est composé des solides actifs précités enrobés de silice, la réaction étant conduite dans un réacteur de type colonne montante ou "riser".

Les deux procédés d'oxydation énoncés (catalytique 15 et redox) produisent un mélange gazeux réactionnel dont une partie des constituants sont communs. Ce mélange est constitué

- d'une part, de composés incondensables sous des conditions normales de pression et de température :
20 propylène non converti, produits d'oxydation ultimes comme le monoxyde et le dioxyde de carbone, propane ou autres alcanes éventuellement présents en tant qu'impuretés dans le propylène utilisé ; et
- d'autre part, de composés condensables, liquides sous pression atmosphérique et température proche de la température ambiante :
 - acide acrylique ;
 - composés organiques "légers", c'est-à-dire de point d'ébullition inférieur à celui de l'acide acrylique : eau de réaction ; acroléine non convertie ; et composés issus de réactions d'oxydation concurrentes, comme l'acide acétique, le formaldéhyde, etc. ; et
30
 - composés organiques "lourds", c'est-à-dire de point d'ébullition supérieur à celui de l'acide acrylique : anhydride maléique, furfuraldéhyde, benzaldéhyde, etc.

Outre ces composés communs aux deux procédés, la composition du mélange gazeux issu de la réaction d'oxydation du propylène selon un procédé redox, caractérisé par la séparation des étapes d'oxydation du propylène ou de l'acroléine et de réoxydation du solide actif, est significativement différente de celle d'un procédé catalytique, dans lequel l'oxydation du propylène ou de l'acroléine et la réoxydation du catalyseur sont opérées simultanément. Ainsi, du fait de la séparation des étapes d'oxydation du propylène (en l'absence d'air ou en présence d'une faible quantité d'air) et de régénération du solide actif par l'air, le gaz de réaction d'un procédé redox ne contient pas d'azote, lequel constitue le principal composé inerte incondensable du procédé d'oxydation catalytique classique. Par conséquent, le volume de composés inertes est très réduit en réaction redox.

Par ailleurs, contrairement à un procédé catalytique, la conversion de réactif visée dans le cas d'un procédé redox n'étant pas totale, le mélange gazeux contient une quantité non négligeable de propylène non converti ; et la concentration d'eau et d'acroléine est plus importante dans les gaz issus d'un réacteur redox.

Du fait de ces particularités, la rentabilité du procédé impose de récupérer quantitativement le propylène et l'acroléine non convertis. En revanche, l'eau vapeur doit être partiellement purgée pour éviter son accumulation dans la boucle de recyclage des gaz alimentant le réacteur.

Ces objectifs sont cependant toujours intéressants à atteindre également dans le cas d'une réaction catalytique classique.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de purification de l'acide acrylique permettant notamment de récupérer sélectivement et quantitativement, à partir des gaz non condensés de tête de colonne d'absorption, les réactifs non convertis (propylène, acroléine) en vue de les recycler à l'étape de réaction, et de séparer une quantité suffisante d'eau pour éviter son

accumulation dans la boucle constituée par les gaz frais introduits dans le réacteur et les gaz recyclés.

Les procédés de purification, décrits dans la littérature, consistent à condenser le mélange gazeux issu de la réaction et à extraire les composés organiques par lavage à contre-courant à l'aide d'eau ou de solvants hydrophobes lourds.

Le brevet français n° 1 558 432 décrit un procédé qui consiste à séparer l'acide acrylique à partir des gaz de réaction d'oxydation du propylène ou de l'acroléine, par absorption à contre-courant à l'aide d'esters d'acide aliphatiques ou aromatiques à points d'ébullition élevés, ou de phosphate de tributyle ou de tricrésyle. A l'issue de cette étape d'absorption, les légers (acroléine, formaldéhyde) sont éliminés en tête d'une première colonne de distillation, et une deuxième colonne de distillation permet d'obtenir en tête une solution aqueuse d'acide acrylique plus concentrée que dans l'art antérieur. Les solvants revendiqués sont relativement polaires et, par conséquent, la solution d'acide acrylique brut obtenue à l'issue de l'étape d'absorption est encore riche en eau. Ceci rend le procédé peu attractif, car la séparation ultérieure de l'eau nécessite encore des opérations coûteuses.

Le brevet français n° 2 002 126 décrit l'utilisation d'un mélange de fractions de point d'ébullition élevé, récupéré en pied des colonnes de purification des esters fabriqués à partir de l'acide acrylique, contenant principalement des maléates, acides polyacryliques, polyacrylates. Le procédé permet de débarrasser en une seule étape, en tête d'une colonne de distillation, la plus grande part des composés de points d'ébullition faibles, tels que l'acroléine, la formaldéhyde, l'eau et l'acide acétique. Toutefois, ce procédé de fabrication d'esters acryliques est mal adapté à la production d'acide acrylique pur, notamment à cause de la présence, dans le mélange d'acide acrylique brut initial,

des dérivés d'estérification recyclés à l'étape d'absorption.

Le brevet français n° 2 146 386 décrit un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par absorption à l'aide d'un solvant hydrophobe lourd constitué de diphenyle et de diphenyléther. Le brevet français n° 2 196 986 décrit un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par absorption à l'aide d'un solvant constitué par un ester d'acide carboxylique de température d'ébullition supérieure à 160°C. Comme exemple de solvant, est cité le phtalate de diéthyle. Le brevet américain n° 5 426 221 décrit un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par absorption à l'aide d'un mélange de solvants hydrophobes lourds constitué de diphenyle, diphenyléther et phtalate de diméthyle. Ces trois brevets permettent d'obtenir, à l'issue de l'étape d'extraction, une solution anhydre et débarrassée d'une partie substantielle des produits organiques légers qui constituait le mélange gazeux initial (acroléine, formaldéhyde, acide acétique), facilitant ainsi sensiblement la purification ultérieure de l'acide acrylique. Ils ne décrivent pas la récupération d'acroléine et l'élimination d'eau des gaz non absorbés en vue de leur recyclage à l'étape de réaction.

En outre, l'utilisation de solvants relativement polaires du type esters d'acides carboxyliques présente l'inconvénient majeur de favoriser la formation d'impuretés nouvelles, par une réaction secondaire d'hydrolyse conduisant à la dissociation de l'ester en son acide carboxylique et son alcool correspondant, ce dernier pouvant de surcroît réagir avec l'acide acrylique pour générer l'ester acrylique de l'alcool en question. Ainsi, en présence d'eau, le phtalate de diméthyle subit une réaction secondaire d'hydrolyse, favorisée par le niveau thermique de l'étape d'absorption. Cette réaction parasite conduit à la formation d'impuretés nouvelles, comme l'anhydride phtalique et le méthanol qui réagit avec l'acide acrylique pour former l'ester (acrylate de méthyle) correspondant. La formation

de ces impuretés complique les étapes ultérieures de purification de l'acide acrylique.

Le brevet français n° 2 287 437 décrit un procédé de récupération d'acide acrylique dans lequel l'acide acrylique contenu dans les gaz de réaction est absorbé à contre-courant, dans une colonne, par un courant liquide envoyé en tête de colonne provenant du recyclage d'une partie du flux extrait en pied de cette colonne. Le courant liquide descendant est à une température inférieure au point de rosée de l'effluent gazeux, sans s'écartez de plus de 15°C de cette température. Ce procédé permet de séparer l'essentiel de l'acroléine en l'éliminant dans les gaz recueillis en tête de colonne, tout en limitant les pertes d'acide acrylique dans ces gaz. Ce procédé est décrit expérimentalement dans le cadre d'une absorption par de l'eau. Son inconvénient majeur est de générer une solution d'acide acrylique brut très diluée dans l'eau (2% d'acide acrylique dans l'eau dans l'Exemple 1), puisque l'essentiel de l'eau est récupéré en pied de colonne. Dans cette hypothèse, l'obtention d'acide acrylique pur à partir de ces solutions nécessiterait un traitement de déshydratation très coûteux. Par ailleurs, le procédé décrit ne pourrait être appliqué dans le cadre d'une absorption par un solvant lourd sans générer des pertes importantes d'acide acrylique en tête.

Le brevet européen n° 706 986 décrit un procédé de récupération d'acide acrylique par absorption à l'aide d'un solvant lourd hydrophobe, dans lequel une section d'absorption à l'eau, située en tête de la colonne d'absorption au solvant lourd, permet de débarrasser le flux gazeux, comprenant les composés non absorbés, de tous les constituants condensables à la température de l'eau froide injectée (l'acroléine fait logiquement partie de ces constituants), et de n'évacuer dans les gaz résiduels que les gaz de dilution inertes (principalement azote) ainsi que les gaz d'oxydation ultime (CO, CO₂). Le procédé ne décrit donc pas les conditions permettant un recyclage de l'acroléine à l'étape de réaction.

De façon surprenante, la Société déposante a découvert que, dans certaines conditions, il est possible d'éliminer sélectivement l'essentiel de l'eau contenue dans les gaz issus de la colonne d'absorption, et avec elle les 5 composés organiques non absorbés présents dans ces gaz, en particulier l'acide acétique, sans condenser les réactifs nobles non convertis (propylène, acroléine) qui peuvent ainsi facilement être recyclés à l'étape de réaction. Le procédé selon l'invention, en permettant de récupérer et de 10 recycler pratiquement quantitativement les réactifs non convertis lors de l'étape réactionnelle, rend très attractif les procédés d'oxydation du propylène et/ou de l'acroléine pour donner l'acide acrylique, en particulier par la voie redox, à conversion non totale, du propylène et de 15 l'acroléine en l'absence d'oxygène ou en présence d'une faible quantité d'oxygène.

Un autre avantage important du procédé selon l'invention découle du fait que, grâce à l'élimination sélective de l'eau, on opère une concentration du gaz 20 résiduaire non condensé en ses constituants récupérables. De ce fait, d'une part le flux recyclé à la réaction est plus concentré en propylène et acroléine, ce qui augmente le rendement de la réaction. D'autre part, cet effet de concentration permet de réduire le débit du flux de purge 25 des gaz résiduaires, nécessaire pour éviter l'accumulation des composés d'oxydation ultimes incondensables (monoxyde et dioxyde de carbone), d'où une réduction de la perte de matières nobles. Enfin, le flux de mélange gazeux résiduaire issu de la colonne d'absorption étant débarrassé 30 de la plus grande partie de son eau, il présente un pouvoir calorifique nettement augmenté qui rend possible sa destruction dans une chaudière productrice de vapeur ou sa réutilisation en tant que combustible, ce qui rend le procédé plus économique en comparaison avec les procédés 35 classiques existants.

La présente invention porte sur un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation du substrat gazeux propylène et/ou acroléine par voie

catalytique ou par voie redox, ledit mélange gazeux issu de ladite réaction étant principalement constitué par du propylène lorsque le substrat comporte du propylène, des produits d'oxydation ultime, de l'acide acrylique, de l'acroléine, de la vapeur d'eau, de l'acide acétique et des produits lourds de réactions secondaires, caractérisé par le fait :

- que l'on adresse le mélange gazeux de réaction en pied d'une colonne d'absorption (C1), laquelle est alimentée en tête et à contre-courant par au moins un solvant lourd d'absorption hydrophobe, pour obtenir :
 - en tête de ladite colonne (C1), un flux gazeux constitué par le propylène et les produits d'oxydation ultime du mélange, des quantités majeures d'eau et d'acide acétique, et l'acroléine ; et
 - en pied de ladite colonne (C1), un flux constitué par l'acide acrylique, le ou les solvants lourds d'absorption, les produits lourds de réactions secondaires, et des quantités mineures d'acide acétique et d'eau ;
- que l'on adresse le flux gazeux de tête de ladite colonne d'absorption (C1) sur un échangeur de chaleur (C3), où il est mis en contact intime avec un courant liquide descendant, alimenté en tête dudit échangeur de chaleur (C3), et constitué par le recyclage d'une partie du flux de pied de l'échangeur de chaleur (C3) préalablement refroidi, pour obtenir, en tête de l'échangeur de chaleur (C3), un flux gazeux contenant les composés présents dans le flux d'alimentation dudit échangeur de chaleur (C3), excepté la plus grande partie de l'eau et la totalité de l'acide acétique qui sont éliminés dans le flux de pied de l'échangeur de chaleur (C3).

Le gaz de réaction a, d'une manière générale, la composition suivantes (en moles) :

- 3 à 20%, en particulier 7 à 10% d'acide acrylique ;
- 10 à 45%, en particulier 15 à 30% d'eau ;

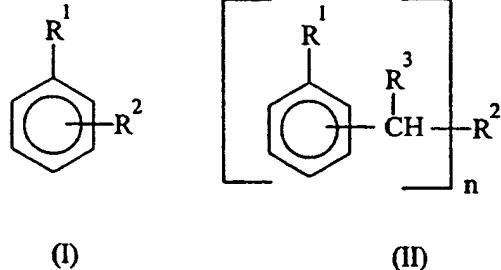
- 0,1 à 1%, en particulier 0,3 à 0,4% d'acide acétique ;
- 0,1 à 6%, en particulier 1 à 3% d'acroléine ; et
- 40 à 80%, en particulier 50 à 70% d'incondensables.

On utilise notamment un ou des solvants lourds
 5 d'absorption hydrophobes ayant un point d'ébullition sous pression atmosphérique supérieur à 200°C. En particulier, on utilise, comme solvant lourd d'absorption hydrophobe, au moins un composé aromatique hydrophobe non hydrolysable, ayant :

- 10 - un point d'ébullition sous pression atmosphérique compris entre 260°C et 380°C, de préférence entre 270 et 320°C ;
- une température de cristallisation inférieure à 35°C, de préférence inférieure à 0°C ; et
- 15 - une viscosité inférieure à 10 mPa.s dans un intervalle de température de 30-80°C.

Le ou les composés aromatiques hydrophobes sont notamment choisis parmi ceux représentés par les formules générales (I) ou (II) :

20



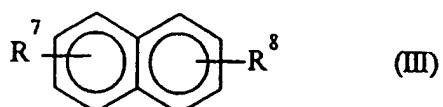
(I)

(II)

dans lesquelles :

- R^1 représente hydrogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ou cycloalkyle;
- R^2 représente alkyle en $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$, cycloalkyle, $-\text{O}-\text{R}^4$ (avec R^4 représentant alkyle en $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$ ou cycloalkyle), $-\text{O}-\text{Ph}-(\text{R}^5)-\text{R}^6$ ou $-\text{Ph}-(\text{R}^5)-\text{R}^6$ (avec R^5 et R^6 représentant chacun indépendamment hydrogène ou alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$) (Ph représentant un noyau phénylique) ;
- R^3 représente hydrogène ou alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$; et
- 30 - n vaut 1 ou 2 ;

et ceux représentés par la formule générale (III) :



dans laquelle :

- R^7 représente hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ; et
- 5 - R^8 représente alkyle en C_1-C_4 .

De manière préférentielle, on choisit dans cette famille le ditolyléther sous la forme d'un isomère seul ou d'un mélange d'isomères, lequel présente les avantages suivants :

- 10 - un seul constituant (pas de problème de séparation par distillation) ;
- séparations facilitées des légers (principalement acide acétique) dans l'étape d'absorption-stripping et des lourds dans les colonnes suivantes ;
- 15 - point de figeage très bas ($-54^{\circ}C$), ce qui évite tout problème de cristallisation par temps froid.

On peut alimenter la colonne d'absorption (C1) par un ou des solvants purs et/ou par un ou des solvants provenant d'un recyclage à un ou des flux obtenus dans des 20 étapes ultérieures de purification.

Conformément à différents modes de réalisation particuliers de la présente invention :

- on utilise une colonne d'absorption (C1) comportant :
 - dans sa partie inférieure, au moins une section de refroidissement (S1) équipée d'une système de recirculation, à travers un échangeur externe (E1) d'une partie du flux recueilli en partie inférieure de ladite ou desdites sections (S1) pour le renvoyer en tête de ladite ou desdites sections ; et

- dans sa partie supérieure, une section (S2) d'absorption et de rectification du mélange gazeux ;
- 5 - on conduit l'absorption dans la colonne (C1) à la pression atmosphérique ou sous une pression proche de la pression atmosphérique et à une température d'introduction du ou des solvants de 20 à 100°C ;
- 10 - on conduit l'absorption dans la colonne (C1) en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation choisi notamment parmi les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone et ses dérivés tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone, la phénothiazine et ses dérivés, tels que le bleu de méthylène, les quinones, telles que la benzoquinone, les thiocarbamates métalliques, tels que le dibutyldithiocarbamate de cuivre, les composés à groupements nitroso, tels que la N-nitrosophénylhydroxylamine, les amines telles que les dérivés de la paraphénylènediamine. Le ou les inhibiteurs peuvent être introduits avec le solvant d'absorption hydrophobe.

Conformément à un mode de réalisation particulier de la présente invention, on adresse le flux issu de la colonne (C1) à une colonne de distillation (C2) dans laquelle on conduit la distillation pour obtenir :

- en tête, un flux constitué par les impuretés légères que l'on renvoie à la partie inférieure de la colonne d'absorption (C1) ; et
- 30 - en pied, un flux constitué par l'acide acrylique en solution dans le ou les solvants d'absorption, une faible proportion d'acide acétique, les produits lourds de réactions secondaires, et le ou les inhibiteurs de polymérisation.

35 On conduit avantageusement la distillation dans la colonne (C2) sous une pression de $2,66 \times 10^3$ Pa à $3,33 \times 10^4$ Pa (soit 20 à 250 mm Hg), à une température de

tête de 40 - 90°C et à une température de pied de 60 - 150°C.

L'échangeur de chaleur (C3) est notamment un condenseur à contact direct ou une colonne de condensation partielle.

Par ailleurs, on prévoit avantageusement que le flux gazeux obtenu en tête de l'échangeur de chaleur (C3) soit au moins en partie recyclé à l'étape de réaction.

On peut conduire l'opération dans l'échangeur de chaleur (C3) à la pression atmosphérique ou sous une pression proche de la pression atmosphérique, à une température de tête de 30 - 90°C, de préférence de 50 à 80°C. Le pourcentage d'élimination de l'eau sur l'échangeur de chaleur (C3) est notamment de 20 à 80% en poids, en particulier de 30 à 70% en poids.

La Figure unique du dessin annexé représente le schéma d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention.

Cette installation comprend une colonne d'absorption C1, une colonne de distillation C2, et une colonne de condensation partielle C3.

Colonne d'absorption C1

En pied de la colonne d'absorption C1, on envoie un flux 1 constitué par le mélange gazeux de réaction issu de l'oxydation du propylène et de l'acroléine en l'absence d'oxygène, principalement constitué :

- d'une part, de composés incondensables dans les conditions de pression de fonctionnement de la colonne :
 - . propylène ;
 - . produits d'oxydation ultimes : CO, CO₂ ;
- d'autre part, de composés condensables :
 - . acide acrylique ;
 - . acroléine ;

- . vapeur d'eau ;
- . acide acétique ;
- . produits de réactions secondaires plus lourds en quantités très faibles.

5 La colonne d'absorption C1 est alimentée, en tête et à contre-courant, par un flux 2 constitué par un solvant hydrophobe lourd à température d'ébullition supérieure à 200°C sous pression atmosphérique.

10 De manière préférentielle, la colonne d'absorption C1 comporte :

- dans sa partie inférieure, une ou plusieurs sections de refroidissement S1 équipées d'un système de recirculation, à travers un échangeur externe E1, d'une partie (3) du flux 4 recueilli en partie inférieure de S1, pour le renvoyer en tête de cette section ;
- dans sa partie supérieure, une section S2 dans laquelle s'opère l'absorption et la rectification du mélange.

20 L'alimentation de solvant (2) est réalisée au-dessus de la section S2. Le solvant introduit peut être un produit pur ou provenir d'un recyclage de flux obtenu dans les étapes ultérieures de purification.

De préférence, la colonne C1 fonctionne sous une pression proche de la pression atmosphérique.

25 Le flux 4, obtenu en pied de colonne C1, est principalement composé :

- de l'acide acrylique ;
- du solvant ;
- de faibles quantités d'acide acétique et d'eau ; ainsi que
- 30 - de stabilisants (inhibiteurs de polymérisation).

Colonne de distillation C2

De manière avantageuse, on débarrasse le flux 4 de ses impuretés légères en l'envoyant dans la colonne de distillation C2 dans laquelle ces impuretés sont éliminées 5 en tête, avec un peu d'acide acrylique et de solvant.

Le flux 5 ainsi obtenu est renvoyé sur la colonne C1, en un endroit situé dans la partie inférieure de celle-ci, de préférence en tête ou en pied de l'une des sections de refroidissement S1.

10 Le flux 6, obtenu en pied de colonne C2, est alors constitué principalement par :

- l'acide acrylique en solution dans le solvant ;
 - une faible proportion d'acide acétique ;
- ainsi que :

15 - des impuretés lourdes, issues de réactions secondaires, présentes en très faibles quantités dans le flux de gaz de réaction.

De manière avantageuse, la colonne C2 fonctionne sous pression réduite.

20 Colonne de condensation partielle C3

Le flux gazeux 7 issu de la colonne C1 contient les composés initialement présents dans le gaz de réaction et non absorbés :

- produits incondensables à la pression de fonctionnement 25 de la colonne : propylène, CO, CO₂ ;
- eau ;
- acroléine ;
- acide acétique.

On envoie ce flux 7 en pied d'une colonne C3 où ce mélange gazeux est mis en contact intime avec un flux 8 de courant liquide descendant alimenté en tête de colonne C3 et constitué par le recyclage d'une partie du flux 9 de pied de 5 colonne C3 préalablement refroidie par un échangeur externe E2.

Le flux gazeux 10 de tête de colonne C3 contient les composés présents dans l'alimentation ,(flux 7) de la colonne C3, sauf la plus grande partie de l'eau et la 10 totalité de l'acide acétique qui sont éliminés dans le flux 9.

L'essentiel du flux 10 est avantageusement recyclé à l'étape de réaction (flux 11), pour convertir les réactifs nobles qu'il contient. On peut réaliser une faible purge de 15 ce flux (flux 12) pour éviter l'accumulation dans la boucle ainsi constituée de composés incondensables résultant de l'oxydation ultime du propylène : CO, CO₂.

De manière avantageuse, la colonne C3 fonctionne sous une pression proche de la pression atmosphérique.

20 Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

Le mélange gazeux utilisé dans ces Exemples a une 25 composition fidèle à celle d'un mélange gazeux qui est issu d'un réacteur d'oxydation à lit catalytique transporté fonctionnant dans les conditions de fabrication de l'acide acrylique à partir du propylène. Il est généré par vaporisation complète, dans un flux gazeux d'air, d'un flux 30 liquide composé des principaux constituants du mélange réactionnel réel, à savoir :

- d'acide acrylique ;
- d'acroléine ;
- d'acide acétique ; et
- 35 - d'eau.

Ce mélange est constitué :

- d'une part, des composés condensables :
 - . acide acrylique 110,7 g/h (38,8%)
 - . eau 139,2 g/h (48,7%)
 - . acroléine 31,7 g/h (11,1%)
 - . acide acétique..... 3,9 g/h (1,4%) ;

- d'autre part, d'un flux d'air (430 Nl/h) représentant la somme des composés incondensables présents dans le mélange réactionnel réel.

Ce mélange gazeux 1 est introduit dans la colonne C1 à la température de 152°C. En tête de cette colonne C1, le ditolyléther 2 (mélange des différents isomères + 0,5% d'éther méthylique de l'hydroquinone inhibiteur de polymérisation) est ajouté à un débit de 1341 g/h, et à une température de 50°C. La température en tête de colonne atteint 64,1°C et celle de pied de colonne, 92,6°C.

La puissance de chauffe apliquée au bouilleur de colonne C2 est ajustée de façon à éliminer toute trace d'eau dans le flux de pied de cette colonne. Le flux 6 d'acide acrylique obtenu en pied de colonne C2 (1497 g/h) contient :

- 25
- 7,36% d'acide acrylique ;
 - 0,15% d'acide acétique ;
 - 0,014% d'acroléine ; et
 - moins de 0,01% d'eau.

30 On récupère 1500 g/h à partir du flux obtenu en pied de colonne C3, pour le renvoyer en tête de cette même colonne après l'avoir refroidi dans l'échangeur. La température des vapeurs incondensées sortant en tête de colonne C3 est de 45°C. Le flux de pied de colonne C3 (123,5 g/h) contient :

- 1,74% d'acide acrylique ;
- 0,89% d'acide acétique ; et
- 40 - 0,99% d'acroléine.

Dans ces conditions :

- le taux de récupération d'acide acrylique dans le flux de pied de colonne C2, à partir des gaz de réaction, atteint 99,5% ;
- 5 - le taux de récupération de l'acroléine en tête de colonne C3, en vue de son recyclage à l'étape de réaction, est de 94,1% ; et
- le taux d'élimination d'eau dans le flux de pied de cette dernière colonne est de 86%.

10 EXEMPLE 2

Dans cet exemple, la composition de gaz réactionnel visé à la sortie du vaporiseur est telle qu'elle simule une réaction d'oxydation de propylène et d'acroléine réalisée selon le procédé avec découplage des étapes d'oxydation (en l'absence d'oxygène) et de régénération du catalyseur (en présence d'oxygène), telle que le taux de conversion du propylène, soit de 90% et celui d'acroléine de 90%.

20 Le mélange gazeux est alors constitué :

- d'une part, des composés condensables :
 - . acide acrylique : 116,3 g/h (40,74%) ;
 - . eau : 151,2 g/h (53,0%) ;
 - 25 . acroléine : 13,3 g/h (4,65%) ;
 - . acide acétique : 4,6 g/h (1,64%) ; et
- d'autre part, d'un flux d'air (280 Nl/h) représentant la somme des composés incondensables présents dans le mélange réactionnel réel.

30 On introduit ce mélange gazeux dans la colonne C1 à la température de 152°C. Il rencontre, à contre-courant, un flux de ditolyléther (1170 g/h), introduit en tête de colonne à une température de 70°C. On mesure en tête de

colonne une température de 72,7°C et ^{l'inen} en pied de colonne 92,7°C.

On applique au bouilleur de colonne C2 une puissance de chauffe telle qu'il n'existe plus d'eau dans le 5 flux de pied de cette colonne. Le flux d'acide acrylique brut obtenu en pied de colonne C2 (1285 g/h) contient :

- 8,86% d'acide acrylique ;
- 0,12% d'acide acétique ;
- 0,003% d'acroléine ; et

10 - moins de 0,01% d'eau.

On récupère 1500 g/h à partir du flux obtenu en pied de colonne C3, pour le renvoyer en tête de cette même colonne après l'avoir refroidi dans l'échangeur. La température des vapeurs incondensées sortant en tête de 15 colonne C3 est de 44°C Le flux de pied de colonne C3 (133,3 g/h) contient :

- 2,24% d'acide acrylique ;
- 2,06% d'acide acétique ; et
- 0,11% d'acroléine.

20 Dans ces conditions :

- le taux de récupération d'acide acrylique dans le flux de pied de colonne C2, à partir des gaz de réaction, atteint 97,8% ;
- le taux de récupération de l'acroléine dans le flux de 25 tête de colonne C3, destiné à être recyclé est de 98,1% ; et
- le taux d'élimination d'eau dans le flux de pied de cette dernière colonne est de 84%.

EXAMPLE 3

30 L'expérience décrite dans l'Exemple 2 est répétée dans les mêmes conditions, hormis la température à laquelle

est refroidi, dans la colonne C3, le mélange gazeux issu de la colonne C2.

Dans le Tableau ci-dessous, on a reporté, pour différentes températures mesurée en tête de colonne C3, les taux de récupération d'acroléine (part d'acroléine récupérée en tête de colonne C3 par rapport à l'acroléine présente initialement dans le gaz de réaction) et d'élimination d'eau (pourcentage d'eau éliminée en pied de colonne C3 par rapport à l'eau initialement présente dans le gaz de réaction).

TABLEAU

Température tête C3	8 °C	28 °C	38 °C	44 °C	56 °C	60 °C
% de récupération acroléine	89,9	94,5	97,2	98,1	98,8	98,6
% d'élimination eau	97,2	93,3	91,7	84	69,5	56,8

REVENDICATIONS

1 - Procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation du substrat gazeux propylène et/ou acroléine par voie catalytique ou par voie redox, ledit mélange gazeux (1) issu de ladite réaction étant principalement constitué par du propylène lorsque le substrat comporte du propylène, des produits d'oxydation ultime, de l'acide acrylique, de l'acroléine, de la vapeur d'eau, de l'acide acétique et des produits lourds de réactions secondaires,

caractérisé par le fait :

- que l'on adresse le mélange gazeux de réaction (1) en pied d'une colonne d'absorption (C1), laquelle est alimentée en tête et à contre-courant par au moins un solvant lourd d'absorption hydrophobe, pour obtenir :
 - en tête de ladite colonne (C1), un flux gazeux (7) constitué par le propylène et les produits d'oxydation ultime du mélange (1), des quantités majeures d'eau et d'acide acétique, et l'acroléine ; et
 - en pied de ladite colonne (C1), un flux (4) constitué par l'acide acrylique, le ou les solvants lourds d'absorption, les produits lourds de réactions secondaires, et des quantités mineures d'acide acétique et d'eau ;
- que l'on adresse le flux gazeux de tête (7) de ladite colonne d'absorption (C1) sur un échangeur de chaleur (C3), où il est mis en contact intime avec un courant liquide descendant (8), alimenté en tête dudit échangeur de chaleur (C3), et constitué par le recyclage d'une partie du flux (9) de pied de l'échangeur de chaleur (C3) préalablement refroidi, pour obtenir, en tête de l'échangeur de chaleur (C3), un flux gazeux (10) contenant les composés présents dans le flux (7) d'alimentation dudit échangeur de chaleur (C3), excepté la plus grande partie de l'eau et

la totalité de l'acide acétique qui sont éliminés dans le flux (9) de pied de l'échangeur de chaleur (C3).

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise un ou des solvants lourds 5 d'absorption hydrophobes ayant un point d'ébullition sous pression atmosphérique supérieur à 200°C.

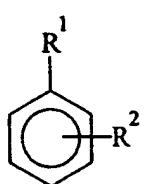
3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme, solvant lourd d'absorption hydrophobe, au moins un composé aromatique 10 hydrophobe non hydrolysable, ayant :

- un point d'ébullition sous pression atmosphérique compris entre 260°C et 380°C ;
- une température de cristallisation inférieure à 35°C ;
- et
- 15 - une viscosité inférieure à 10 mPa.s dans un intervalle de température de 30-80°C.

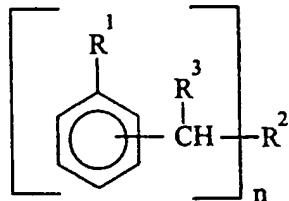
4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'on choisit un composé aromatique hydrophobe ayant un point d'ébullition compris entre 270°C 20 et 320°C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé par le fait que l'on choisit un composé aromatique hydrophobe ayant une température de cristallisation inférieure à 0°C.

25 6 - Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait qu'on choisit le ou les composés aromatiques hydrophobes parmi ceux représentés par les formules générales (I) ou (II) :



(I)



(II)

30 dans lesquelles :

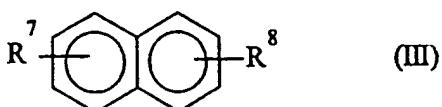
- R¹ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₄ ou cyclo-

alkyle;

- R^2 représente alkyle en C₃-C₈, cycloalkyle, -O-R⁴ (avec R⁴ représentant alkyle en C₃-C₈ ou cycloalkyle), -O-Ph-(R⁵)-R⁶ ou -Ph-(R⁵)-R⁶ (avec R⁵ et R⁶ représentant chacun indépendamment hydrogène ou alkyle en C₁-C₄) (Ph représentant un noyau phénylique) ;
- R³ représente hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ ; et
- n vaut 1 ou 2 ;

et ceux représentés par la formule générale (III)

10



dans laquelle :

- R⁷ représente hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ ; et
- R⁸ représente alkyle en C₁-C₄.

15 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on alimente la colonne d'absorption (C1) par un ou des solvants purs et/ou par un ou des solvants provenant d'un recyclage d'un ou des flux obtenus dans des étapes ultérieures de purification.

20 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on utilise une colonne d'absorption (C1) comportant :

25 - dans sa partie inférieure, au moins une section de refroidissement (S1) équipée d'une système de recirculation, à travers un échangeur externe (E1) d'une partie (3) du flux (4) recueilli en partie inférieure de ladite ou desdites sections (S1) pour le renvoyer en tête de ladite ou desdites sections ; et

30 - dans sa partie supérieure, une section (S2) d'absorption et de rectification du mélange gazeux (1).

 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on conduit l'absorption dans la colonne (C1) à la pression atmosphérique ou sous une pression proche de la pression atmosphérique et à une température d'introduction du ou des solvants de 20 à 100°C.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on conduit l'absorption dans la colonne (C1) en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation.

5 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les inhibiteurs sont choisis parmi les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone et ses dérivés tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone, la phénothiazine et ses dérivés, tels que le bleu de méthylène, 10 les quinones, telles que la benzoquinone, les thiocarbamates métalliques, tels que le dibutyldithiocarbamate de cuivre, les composés à groupements nitroso, tels que la N-nitroso-phénylhydroxylamine, et les amines telles que les dérivés de la paraphénylènediamine.

15 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on adresse le flux (4) issu de la colonne (C1) à une colonne de distillation (C2) dans laquelle on conduit la distillation pour obtenir :

20 - en tête, un flux (5) constitué par les impuretés légères que l'on renvoie à la partie inférieure de la colonne d'absorption (C1) ; et
25 - en pied, un flux (6) constitué par l'acide acrylique en solution dans le ou les solvants d'absorption, une faible proportion d'acide acétique, les produits lourds de réactions secondaires, et le ou les inhibiteurs de polymérisation.

30 13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on conduit la distillation dans la colonne (C2) sous une pression de $2,66 \times 10^3$ Pa à $3,33 \times 10^4$ Pa, à une température de tête de 40 - 90°C et à une température de pied de 60 - 150°C.

35 14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que l'échangeur de chaleur (C3) est un condenseur à contact direct ou une colonne de condensation partielle.

15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le flux (10) est au moins en partie recyclé à l'étape de réaction.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé que l'on conduit l'opération dans l'échangeur de chaleur (C3) à la pression atmosphérique ou sous une pression proche de la pression atmosphérique, à une température de tête de 30 - 90°C, le pourcentage d'élimination de l'eau sur l'échangeur de chaleur (C3) étant de 20 à 80% en poids.

Figure unique